

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-145934

(43)Date of publication of application : 22.05.2002

(51)Int.Cl.

C08F 20/18
C08F 20/28
C08F220/18
G03F 7/039
H01L 21/027

(21)Application number : 2000-340585

(71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 08.11.2000

(72)Inventor : ARAI TAKASHI

(54) RESIN FOR PHOTORESIST, METHOD FOR PRODUCING THE SAME, AND PHOTORESIST COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resin for photoresist, having excellent homogeneity and capable of providing minute pattern having high resolution.

SOLUTION: This high-molecular compound for the photoresist is produced by copolymerizing only monomers having functions of becoming alkali-soluble by leaving a protective group of an ester by an acid. The high-quality pattern is provided because the homopolymer included in the monomer having the functions of becoming alkali-soluble by leaving a protective group of an ester by an acid, as an impurity is removed by the development by an alkali solution at a step for producing a semiconductor. On the other hand, when a monomer having no functions of becoming alkali-soluble by leaving a protective group of an ester by an acid is used, the homopolymer included in the monomer causes a scum (an insoluble material) in an alkali developing solution to provide the insufficient resolution.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-145934

(P2002-145934A)

(43) 公開日 平成14年5月22日 (2002.5.22)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 0 8 F 20/18		C 0 8 F 20/18	2 H 0 2 5
20/28		20/28	4 J 1 0 0
220/18		220/18	
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R
審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 10 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-340585(P2000-340585)

(22) 出願日 平成12年11月8日 (2000.11.8)

(71) 出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社

大阪府堺市鉄砲町1番地

(72) 発明者 新井 隆

兵庫県姫路市広畑区小坂164-26

Fターム(参考) 2H025 AA02 AB16 AC08 AD03 BE00

BC00 CC03 FA03 FA12 FA17

4J100 AL04R AL08P AL08Q AL08R

BA03Q BA11Q BC03P BC08P

BC08Q BC09P BC09Q BC12P

BC12Q BC48P BC48Q BC53Q

BC73R JA38

(54) 【発明の名称】 フォトレジスト用樹脂とその製造方法、及びフォトレジスト組成物

(57) 【要約】

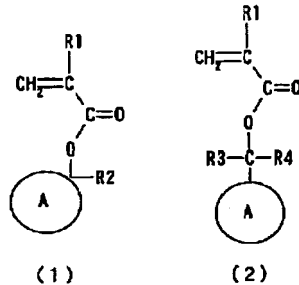
【課題】 均質性に優れ、解像度の高い微細パターンを得ることのできるフォトレジスト用樹脂を得る。

【解決手段】 本発明のフォトレジスト用高分子化合物は、酸によりエステル保護基が脱離しアルカリ可溶となる機能を持つモノマーだけで共重合し製造する。酸によりエステル保護基が脱離しアルカリ可溶となる機能を持つモノマーに不純物として含まれるホモポリマーは半導体製造工程でのアルカリ液での現像により除かれるため高品位のパターンが得られる。一方、酸によりエステルの保護基が脱離しアルカリ可溶になる機能を持たないモノマーを使用した場合、そのモノマーに含まれるホモポリマーはアルカリ現像液でのスカム（不溶解物）発生により十分な解像度が得られない。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸によりエステル保護基が脱離し、アルカリ可溶となる機能をもったモノマーだけを重合して得られた高分子化合物。

【請求項 2】 酸によりエステル保護基が脱離し、アルカリ可溶となる機能をもったモノマーの種類が 3 種類*



(A；置換基を有していてもよい炭素数 7 から 13 の架橋環状炭化水素。R1 は水素原子又はメチル基を示し、R2 は炭素数 1 から 4 のアルキル基を示し、R3 は水素原子又は炭素数 1 から 4 のアルキル基を示し、R4 は炭素数 1 から 4 のアルキル基を示し、R5 は水素原子又は炭素数 1 から 4 のアルキル基を示し、R6、R7 は同一又は異なって水素原子又はメチル基を示し、R8 はヒューブチル基又はピラニル基を示す。) で表される化合物より選ばれた請求項 1 記載の高分子化合物。

【請求項 4】 酸によりエステル保護基が脱離し、アルカリ可溶となる機能をもったモノマーだけを重合して得られた高分子化合物の製造方法。

【請求項 5】 請求項 1～3 の何れかの項に記載の高分子化合物を含むことを特徴とするフォトレジスト組成物。

【請求項 6】 請求項 5 記載のフォトレジスト組成物を基材又は基板上に塗布してレジスト塗膜を形成し、露光及び現像を経てパターンを形成する工程を含む半導体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は半導体の微細加工などを行う際に用いるフォトレジスト用高分子化合物とその製造方法、前記フォトレジスト用高分子化合物を含むフォトレジスト組成物、並びに該フォトレジスト組成物を用いた半導体の製造方法に関する。

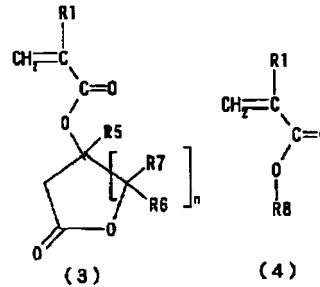
【0002】

【従来の技術】 近年、半導体集積回路は集積化が進み LSI や VLSI が実用化されており、これに伴って最小パターンはサブミクロン領域に及び、さらに微細化する傾向にある。微細パターンの形成には、薄膜を形成した被処理基板上にレジストで被覆し、選択露光を行った後に現像してレジストパターンを作製し、これをマスクとしてドライエッチングを行い、その後前記レジストを除去することにより所望のパターンを得るリソグラフィ技

* 以上で共重合することを特徴とする請求項 1 記載の高分子化合物。

【請求項 3】 酸によりエステル保護基が脱離し、アルカリ可溶となる機能をもったモノマーが下記式 (1) (2) (3) (4)

【化 1】



術の使用が必須である。そしてこれに使用する露光光源として、当初は紫外線が使用されていたが、パターンの微細化に伴い波長の短い遠紫外線や電子線、X線等が使用されるようになってきた。

【0003】 そのため、特にエキシマレーザー（波長 248 nm の KrF レーザー、波長 193 nm の ArF レーザー）を用いたリソグラフィ技術に対応して、高解像性、高感度、優れた耐ドライエッチング性を有するレジスト材料が要求されている。従来のレジストはフェノール樹脂又はノボラック樹脂をベースとするものが多いが、これらの材料は芳香族環を含んでおり、耐ドライエッチング性には優れているものの、KrF レーザー波長に対しては透明性が低く、ArF レーザー波長に至っては不透明である。このため、従来の樹脂を用いては微細パターンを得ることはできなかった。

【0004】 一方、最近、酸触媒と化学増幅効果を利用した高感度レジストについて、各種の提案がなされている。より具体的には、(1) 活性光線（紫外線、遠紫外線、真空紫外光、電子線、X線、各種レーザー光など）の照射により酸を発生する光酸発生剤と、(2) 酸に対して不安定な反復的に存在する枝分かれした基を有する重合体との組み合わせからなるレジスト組成物が注目されている。このレジスト組成物から形成されたレジスト膜に活性光線を照射すると、被照射部分において、光酸発生剤から酸が生成し、この酸の作用を受けて、重合体中の酸に対して不安定な反復的に存在する基が分解されて極性基が生成する。これによって、レジスト膜の露光領域及び未露光領域の溶解度特性に大きな変化が生じる。すなわち、露光領域の重合体は極性基が形成されてアルカリ可溶となるため、アルカリ水溶液や極性溶媒で現像することにより露光領域が選択的に除去される。一方、未露光領域の重合体は無極性であるため、無極性溶媒で現像すると未露光領域が選択的に除去される。したがって、現像液を選択することにより、ポジ型、ネガ型の何れにも使用可能となる。多くの場合、現像液として

アルカリ水溶液を用いることにより露光領域を除去している。なお、重合体中の酸に対して不安定な反復的に存在する枝分かれした基は保護されたアルカリ水溶性基であって、酸により重合体から脱離可能な基であることから、保護基と称されている。光酸発生剤から生成した酸の作用によりこの保護基の脱離反応（開裂反応）が生じるが、この反応に伴って、新たに酸が再生されるため、このレジスト組成物は化学増幅型となり、高感度である。

【0005】最近、エキシマ光に対して透明なレジストとして、メタクリル酸 α -ブチル重合体が提案されているが、このレジストは耐ドライエッチング性に欠ける。この耐ドライエッチング性を備え、さらにKrFレーザー、ArFレーザーの波長に対して透明性を持つものとして、脂環式基を有する重合体を用いた化学増幅型レジストが報告されている（特開平4-39665号公報、特開平5-257284号公報、特開平5-265212号公報、特開平7-234511号公報、特開平9-73173号公報など）。前記脂環式基に対応する脂環式炭化水素環として、ノルボルネン、バーヒドロアントラセン、シクロヘキサン、トリシクロデカン、アダマンタンなどが望ましい。

【0006】しかしながら、上記の脂環式基を有する重合体を用いた化学増幅型レジストにおいては、耐ドライエッチング性を付与する脂環式基が、その組成比の増加につれて重合体の疎水性を高めるとともに剛直性をも増大させる。このため、フェノール樹脂又はノボラック樹脂をベースにしたレジスト並のドライエッチング耐性が得られる組成比、例えば脂環式基を有する構造単位が50モル%以上の領域では、高い疎水性に加え、その硬さのために触媒であるプロトン酸の拡散が妨げられ、増幅率が低下し、結果として生成するカルボン酸量が減少し、現像液であるアルカリ水溶液に対する溶解性が低下するという問題があった。

【0007】また、これらのレジストは密着性に乏しく、脂環式基の導入によりレジスト膜が硬くなるため、レジスト膜にかかる歪みが大きくなって剥がれやすくなる。このため安定したパターン特性を得ることができないという問題もあった。

【0008】そこで、エキシマ光等を用いる化学増幅型レジストとして、酸の存在下、レーザー光によって反応、脱離する置換基を有する脱離性モノマーと、基板との密着性を高める置換基を持つ密着性モノマーとの共重合体を用いることが提案されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかし、エキシマレーザー光を用いた次世代の半導体におけるライン・アンド・スペース（L&S）の要求は0.1ミクロンのオーダーとなり、微量な異物の混入もゆるされない。特に重合に用いるモノマー中に含まれる重合体なども異物の対象

となるが、重合物をまったく含まないモノマーを得ることは煩雑であり、経済的にも負担がおおくなる。

【0010】このように、エキシマレーザー光を用いる化学増幅型レジストとしては、酸によりエステル保護基が脱離しアルカリ可溶となるモノマー（以降、脱離性モノマーと呼ぶこともある）と基盤等への密着性を有するモノマー（以降、密着性モノマーと呼ぶこともある）との共重合体からなるが、これまで多く報告されているこれらArF・KrFレーザー用感光体に使用される共重合体は、脱離性モノマーと密着性モノマーとを主体とする共重合体であった（特開平4-39665、特開平5-257284、特開平5-265212、特開平7-234511、特開平9-73173、特開平11-49806）。この場合、如何にモノマーの合成方法に注力しても得られたモノマーには、そのモノマーの重合物（以降、ホモポリマーと呼ぶ）を含んでいる可能性が非常に高くなる。これらのホモポリマーはモノマーの精製段階でメタノールなどのポリマー貧溶媒を使用すれば取り除けるが、ポリマー除去後に温浴下でメタノールを留去する操作によって再度モノマーが重合し、ホモポリマーが生成する可能性が高く、結果として少量のホモポリマーが残る場合が多い。また、保存中に加えられた熱・光等によってモノマーが微量重合しホモポリマーを含むモノマーへ経時的に変化する場合も多い。さらにモノマーを重合し高分子化合物を製造する段階では、複数のモノマーの反応性比（重合する反応速度の比率）の関係から密着性モノマーの重合速度が速いときは密着性モノマーのみからなるホモポリマーが生成してしまう場合も非常に多い。このため酸により保護基が脱離してアルカリ可溶な高分子でない密着性モノマーを使用した場合、またはその他の目的で使用されたモノマーが酸により保護基が脱離してアルカリ可溶な高分子でないモノマーである時は、モノマー中のホモポリマー或いは重合過程で発生するホモポリマーいずれの場合にも、露光し、更に加熱処理（ベーク）の後においてアルカリ現像液に溶解しない形であり、結果としてスカム（露光およびベークの後、アルカリ現像液で洗浄するも不溶物として残るもの）として系内に残存し不良品発生の原因となってしまう。

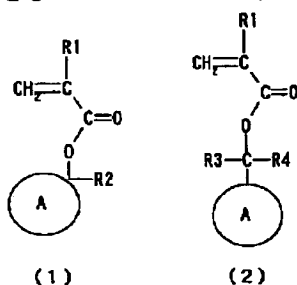
【0011】

【課題を解決するための手段】従って、本発明の目的は、均質性に優れ、解像度の高い微細パターンを得ることのできるフォトレジスト用樹脂とその製造方法を提供することにある。本発明の他の目的は、高解像度の微細パターンを得ることのできるフォトレジスト組成物、及び半導体の製造方法を提供することにある。

【0012】本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、共重合に使用するモノマーはすべて酸により保護基が脱離しアルカリ可溶となるモノマーであることを特徴とすることにより、スカム（不溶物）の少

ない半導体生産において非常に効果的なレジスト材料を提供できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0013】すなわち、本発明は、酸によりエステル保護基が脱離し、アルカリ可溶となる機能をもったモノマーだけを重合して得られた高分子化合物を提供する。本発明は、また、酸によりエステル保護基が脱離し、アルカリ可溶となる機能をもったモノマーだけで、しか*



【0015】(A; 置換基を有していてもよい炭素数7から13の架橋環状炭化水素。R1は水素原子又はメチル基を示し、R2は炭素数1から4のアルキル基を示し、R3は水素原子又は炭素数1から4のアルキル基を示し、R4は炭素数1から4のアルキル基を示し、R5は水素原子又は炭素数1から4のアルキル基を示し、R6、R7は同一又は異なって水素原子又はメチル基を示し、R8は π -ブチル基又はビラニル基を示す。)で表される化合物より選ばれた高分子化合物を提供する。

【0016】本発明は、また、酸によりエステル保護基が脱離し、アルカリ可溶となる機能をもったモノマーだけを重合して得られた高分子化合物を製造する方法を提供する。

【0017】本発明は、さらに、前記の各製造方法により得られるフォトレジスト用樹脂を提供する。本発明は、さらにまた、前記の各製造方法により得られるフォトレジスト用樹脂を含むフォトレジスト組成物を提供する。

【0018】本発明は、また、上記のフォトレジスト組成物を基材又は基板上に塗布してレジスト塗膜を形成し、露光及び現像を経てパターンを形成する工程を含む半導体の製造方法を提供する。

【0019】なお、本明細書では、「アクリル」と「メタクリル」とを「(メタ)アクリル」、「アクリロイル」と「メタクリロイル」とを「(メタ)アクリロイル」と総称する場合がある。

【0020】

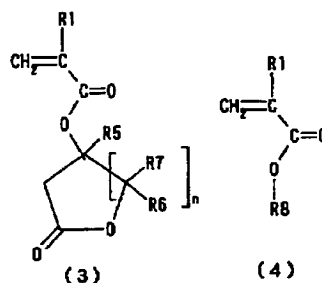
【発明の実施の形態】本発明で使用される酸により脱離しアルカリ可溶となるモノマーとして、(メタ)アクリル酸エステル類がある。

【0021】前記式(1)に対応するものとして、2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン、2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-エチルアダマンタン、2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-イソ

*もその種類が3種類以上で共重合することを特徴とする高分子化合物を提供する。本発明は、また、酸によりエステル保護基が脱離し、アルカリ可溶となる機能をもったモノマーが下記式(1)(2)(3)(4)

【0014】

【化2】



プロピルアダマンタン、1-ヒドロキシ-2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン、5-ヒドロキシ-2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン、1,3-ジヒドロキシ-2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン、1,5-ジヒドロキシ-2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン、1,3-ジヒドロキシ-6-(メタ)アクリロイルオキシ-6-メチルアダマンタンなどがある。また、架橋環状炭化水素部分が上記で示したアダマンタンの代わりにノルボルナン、バーヒドロアントラセン、トリシクロデカンなどがある。

【0022】また、前記式(2)に対応するものとして、1-(1-メチル-1-(メタ)アクリロイルオキシエチル)アダマンタン、1-(1-メチル-1-(メタ)アクリロイルオキシエチル)-3-ヒドロキシアダマンタン、1-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1-メチルエチル)アダマンタン、1-(1-メチル-1-(メタ)アクリロイルオキシエチル)-3,5-ジヒドロキシアダマンタン、1-(1-エチル-1-(メタ)アクリロイルオキシプロピル)アダマンタン、1-(1-エチル-1-(メタ)アクリロイルオキシプロピル)-3-ヒドロキシアダマンタン、1-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1-メチルプロピル)アダマンタン、1-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1-メチルプロピル)-3-ヒドロキシアダマンタン、1-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1,2-ジメチルプロピル)アダマンタン、1-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1,2-ジメチルプロピル)-3-ヒドロキシアダマンタン、1-(1-エチル-1-(メタ)アクリロイルオキシプロピル)-3,5-ジヒドロキシアダマンタン、1,3-ジヒドロキシ-5-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1-メチルプロピル)アダマンタン、1,3-ジヒドロキシ-5-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1,2-ジメチルプロピル)アダマ

ンタンなどがある。また、架橋環状炭化水素部分が上記で示したアダマンタンの代わりにノルボルナン、バーヒドロアントラセン、トリシクロデカンなどがある。

【0023】また、前記式(3)に対応するものとして3-(メタ)アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン、3-(メタ)アクリロイルオキシ-3-メチル- γ -ブチロラクトン、3-(メタ)アクリロイルオキシ-4-メチル- γ -ブチロラクトン、3-(メタ)アクリロイルオキシ-3、4-ジメチル- γ -ブチロラクトン、3-(メタ)アクリロイルオキシ-4、4-ジメチル- γ -ブチロラクトン、3-(メタ)アクリロイルオキシ-3、4、4-トリメチル- γ -ブチロラクトンなどがある。

【0024】また更に、前記式(4)に対応するものとして α -ブチル(メタ)アクリレート、ビラニル(メタ)アクリレートなどがある。

【0025】これまでに示したモノマーを複数選択し、共重合する場合、架橋脂環式炭化水素を分子中に含有するモノマーは、モル比で30%以上、好ましくは40%以上、特に好ましくは50%以上の比率で組み合わせることが必要である。架橋乾式炭化水素を分子中に含有するモノマーとは、前記式(1)及び(2)に記載したものである。

【0026】選択されたモノマーから本発明の高分子を製造する方法としては、これらのモノマー成分を有機溶媒中に溶解させ、重合開始剤の存在下、重合温度40℃～150℃、好ましくは60℃～100℃で、重合時間1～24時間、好ましくは3～15時間反応させることによって得ることができる。有機溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類；ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、メタノール、エタノールなどのアルコール類、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレンなどのハロゲン化メチル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどを挙げることができる。これらの有機溶媒は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。これらの中でもエーテル類が特に好ましい。

【0027】重合開始剤としては、シクロヘキサノンパーオキサイド、3、3、5-トリメチルシクロヘキサノンパーオキサイド、メチルシクロヘキサノンパーオキサイド等のケトンパーオキサイド類、1、1-ビス(α -ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、 n -ブチル-4、4-ビス(α -ブチルパーオキシ)バレレート等のパーオキシケタール類、クメンヒドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンパーオキサイド、2、5-ジメチルヘキサ-2、5-ジヒドロパーオキサイド類、 α -ブチル- α -ビス(α -ブチルパーオキシ- m -イソプロピル)ベンゼン、2、5-ジメチル-2、5-ジ(α -ブチルパーオキシ- m -

イソプロピル)ベンゼン、2、5-ジメチル-2、5-ジ(α -ブチルパーオキシ)ヘキサン-3等のジアルキルパーオキサイド類、デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、2、4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド等のジアシルパーオキサイド類、ビス(α -ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート等ノパーオキシカーボネート類、 α -ブチルパーオキシベンゾエート、2、5-ジメチル-2、5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン等のパーオキシエステル類等の有機過酸化化物と2、2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、2、2'-アゾビス(2、4-ジメチルバレロニトリル)、2、2'-アゾビス(4-メトキシ-2、4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル-2、2'-アゾビスイソブチレート、4、4'-アゾビス(4-シアノペンタノイック酸)、アゾビスシクロヘキサノカルボニトリル、2、2'-アゾビスプロピオンニトリル、2、2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1、1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カーボニトリル)等のアゾ化合物があり、これらを単独で、または2種類以上の混合物として用いることができる。これらの中でも、アゾ化合物が好ましい。

【0028】重合反応では、モノマー及び重合開始剤を含有する溶液を攪拌しながら反応を開始し、かつ重合反応中、反応溶液の攪拌を継続することが必要である。攪拌は、攪拌翼や攪拌子を回転させる方法などが挙げられる。攪拌翼や攪拌子を回転させる方法を採用する場合には、反応溶液を一定の回転数で攪拌することが好ましい。

【0029】本発明の製造方法によれば、重量平均分子量(Mw)が2000～20000、好ましくは3000～15000、特に好ましくは5000～12000で、分散度(Mw/Mn)が4.0以下、好ましくは3.0以下の(メタ)アクリル酸エステル共重合体を得ることができる。重量平均分子量(Mw)及び分散度(Mw/Mn)が大きすぎると、レジスト膜が白濁したり、あるいは感度や解像度などのレジスト特性が低下する傾向を示す。なお、重量平均分子量(Mw)及び数平均分子量(Mn)は、屈折率(RI)を用いたテトラヒドロフラン溶媒でのゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定されたポリスチレン換算の重量平均分子量及び数平均分子量である。本発明によれば、化学増幅型レジストの基材高分子として、レジスト用溶剤に対する溶解性が良好で、しかも露光後にスカム(不溶物)の発生しない(メタ)アクリル酸エステル共重合体を安定的に製造することができる。

【0030】本発明のフォトレジスト組成物は、前記方法により得られる共重合体からなるフォトレジスト用樹脂(フォトレジスト用高分子化合物)のほか、光酸発生剤、溶媒、及び必要に応じて各種添加剤を含んでいる。

フォトレジスト組成物は酸のクエンチャーとしてアミン類を含んでいてもよい。

【0031】前記光酸発生剤としては、露光を照射することにより酸を発生するものであれば特に限定されず、慣用乃至公知の光酸発生剤を使用できる。例えば、光酸発生剤として、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩（例えば、ジフェニルヨードヘキサフルオロホスフェートなど）、スルホニウム塩（例えば、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムメタンスルホネートなど）、スルホン酸エステル【例えば、1-フェニル-1-(4-メチルフェニル)スルホニルオキシ-1-ベンゾイルメタン、1, 2, 3-トリスルホニルオキシメチルベンゼン、1, 3-ジニトロ-2-(4-フェニルスルホニルオキシメチル)ベンゼン、1-フェニル-1-(4-メチルフェニルスルホニルオキシメチル)-1-ヒドロキシ-1-ベンゾイルメタンなど】、オキサチアゾール誘導体、s-トリアジン誘導体、ジスルホン誘導体（ジフェニルジスルホンなど）、イミド化合物、オキシムスルホネート、ジアゾナフトキノン、ベンゾイントシレートなどが挙げられる。光酸発生剤は単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。

【0032】光酸発生剤の使用量は、光照射により生成する酸の強度や前記共重合体における各モノマー単位の比率などに応じて適宜選択でき、例えば、前記共重合体100重量部に対して0.1~30重量部、好ましくは1~25重量部、さらに好ましくは2~20重量部程度の範囲から選択できる。

【0033】前記溶媒としては、例えば、炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、アルコール類、エステル類、アミド類、ケトン類、エーテル類、セロソルブ類、カルビトール類、グリコールエーテルエステル類等の有機溶媒、及びこれらの混合溶媒などが挙げられる。

【0034】上記フォトレジスト組成物は半導体の製造用に好適に使用できる。すなわち、例えば、前記フォトレジスト組成物を基材又は基板上に塗布し、乾燥した後、所定のマスクを介して、塗膜（レジスト膜）に光線を露光して（又は、さらに露光後ベークを行い）潜像パターンを形成し、次いで現像することにより、微細なパターンを高い精度で形成できる。

【0035】基材又は基板としては、シリコンウエハ、金属、プラスチック、ガラス、セラミックなどが挙げられる。フォトレジスト組成物の塗布は、例えば、スピンコート、ディップコート、ローラコートなどの慣用の塗布手段を用いて行うことができる。塗膜の厚みは、例えば0.1~20 μm 、好ましくは0.2~2 μm 程度である。

【0036】露光には、種々の波長の光線、例えば、紫外線、X線などが利用でき、半導体レジスト用では、通

常、g線、i線、エキシマレーザー（例えば、XeCl、KrF、KrCl、ArF、ArClなど）などが使用される。露光エネルギーは、例えば1~1000 mJ/cm^2 、好ましくは10~500 mJ/cm^2 程度である。

【0037】光照射により光酸発生剤から酸が生成し、その後加熱処理（ベークと呼ぶ）によりこの酸により前記共重合体のうち酸脱離性基が速やかに脱離して、可溶化に寄与するカルボキシル基等が生成する。加熱温度は、通常、30~200 $^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは50~170 $^{\circ}\text{C}$ である。本発明のフォトレジスト組成物に対する現像液としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、アンモニア水や有機アミン化合物、例えばメチルアミン、エチルアミン、イソプロピルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、エタノールアミン、ピペリジン等が単独又は組み合わせて使用できる。また、現像液には各種の有機溶媒を添加することもできる。なを、アルカリで現像した後は、通常純水等の水で洗浄する。

【0038】

【発明の効果】本発明による高分子化合物をフォトレジスト組成物に応用すると、酸により脱離しアルカリ可溶となるモノマーだけで共重合しているため、光照射後のアルカリ現像において鮮明なライン・アンド・スペースが得られた。また、微量のホモポリマーを含んでいても、レジスト材料として使用可能であり、モノマーの製造から貯蔵、またポリマーの製造において、過度の精製手段を省くことも可能となり、経済的にも優位性のある材料を提供することになった。

【0039】

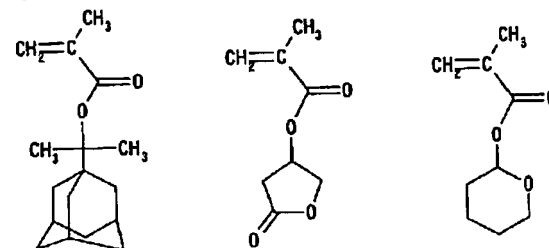
【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

【0040】実施例1

下記モノマーを使用した共重合による高分子化合物の合成

【0041】

【化3】



【0042】三角フラスコに1-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1-メチルエチル)アダマンタン26.2g (100mmol)、3-(メタ)アクリロイルオキシ- γ -ブチロラクトン13.6g (80mmol)

1)、*t*-ブチル(メタ)アクリレート1.4g(10mmol)、開始剤2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(和光純薬製=商品名V65)

4.7gを入れ、THF190gに溶解懸濁させ重合溶液とした。

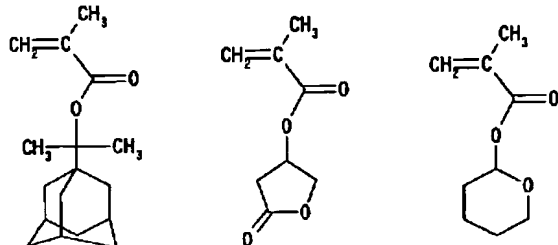
【0043】この重合溶液を、還流管および3方コックを備えた10mlフラスコに張り込み、温度を60℃に保ち、10時間攪拌した後、反応液を500mlのヘキサンに落とし、生じた沈殿をろ別し、粗製の高分子を得た。それをTHF190gに再度溶解し、500mlのヘキサンに注ぎ込み、生じた沈殿をろ過し、更に乾燥することにより乾燥することにより目的とする樹脂32gを得た。得られたポリマーをGPC分析したところ、Mwが8000、分散度(Mw/Mn)が2.4であった。得られたポリマーのレジスト特性を評価した。

【0044】実施例2

下記モノマーを使用した共重合による高分子化合物の合成

【0045】

【化4】



【0046】三角フラスコに1-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1-メチルエチル)アダマンタン26.2g(100mmol)、3-(メタ)アクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン13.6g(80mmol)、テトラヒドロピラニル(メタ)アクリレート1.7g(10mmol)、開始剤2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(和光純薬製=商品名V65)4.7gを入れ、THF190gに溶解懸濁させ重合溶液とした。

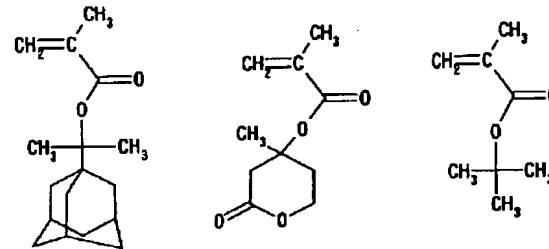
【0047】この重合溶液を、還流管および3方コックを備えた10mlフラスコに張り込み、温度を60℃に保ち、10時間攪拌した後、反応液を500mlのヘキサンに落とし、生じた沈殿をろ別し、粗製のポリマーを得た。それをTHF190gに再度溶解し、500mlのヘキサンに注ぎ込み、生じた沈殿をろ過し、更に乾燥することにより目的とするポリマー30gを得た。得られたポリマーをGPC分析したところ、Mwが8700、分散度(Mw/Mn)が2.8であった。得られたポリマーのレジスト特性を評価した。

【0048】実施例3

下記モノマーを使用した共重合による高分子化合物の合成

【0049】

【化5】



【0050】三角フラスコに1-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1-メチルエチル)アダマンタン26.2g(100mmol)、3-(メタ)アクリロイルオキシ-メバロニックラクトン15.8g(80mmol)、*t*-ブチル(メタ)アクリレート1.4g(10mmol)、開始剤2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(和光純薬製=商品名V65)4.7gを入れ、THF190gに溶解懸濁させ重合溶液とした。

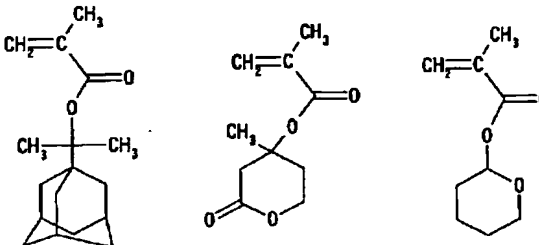
20 【0051】この重合溶液を、還流管および3方コックを備えた10mlフラスコに張り込み、温度を60℃に保ち、10時間攪拌した後、反応液を500mlのヘキサンに落とし、生じた沈殿をろ別し、粗製のポリマーを得た。それをTHF190gに再度溶解し、500mlのヘキサンに注ぎ込み、生じた沈殿をろ過し、更に乾燥することにより目的とするポリマー35gを得た。得られたポリマーをGPC分析したところ、Mwが9000、分散度(Mw/Mn)が3.0であった。得られたポリマーのレジスト特性を評価した。

30 【0052】実施例4

下記モノマーを使用した共重合による高分子化合物の合成

【0053】

【化6】



40 【0054】三角フラスコに1-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1-メチルエチル)アダマンタン26.2g(100mmol)、(メタ)アクリロイルオキシ-メバロニックラクトン15.8g(80mmol)、テトラヒドロピラニル(メタ)アクリレート1.7g(10mmol)、開始剤2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(和光純薬製=商品名V65)4.7gを入れ、THF190gに溶解懸

濁させ重合溶液とした。

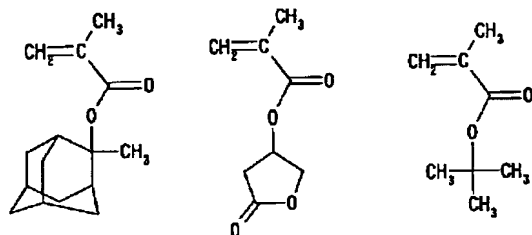
【0055】この重合溶液を、還流管および3方コックを備えた10mlフラスコに張り込み、温度を60℃に保ち、10時間攪拌した後、反応液を500mlのヘキサンに落とし、生じた沈殿をろ別し、粗製のポリマーを得た。それをTHF 190gに再度溶解し、500mlのヘキサンに注ぎ込み、生じた沈殿をろ過し、更に乾燥することにより目的とするポリマー32gを得た。得られたポリマーをGPC分析したところ、Mwが8700、分散度(Mw/Mn)が2.6であった。得られたポリマーのレジスト特性を評価した。

【0056】実施例5

下記モノマーを使用した共重合による高分子化合物の合成

【0057】

【化7】



【0058】三角フラスコに2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-アダマンタン23.4g(100mmol)、3-(メタ)アクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン13.6g(80mmol)、t-ブチル(メタ)アクリレート1.4g(10mmol)、開始剤2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(和光純薬製=商品名V65)4.7gを入れ、THF 190gに溶解懸濁させ重合溶液とした。

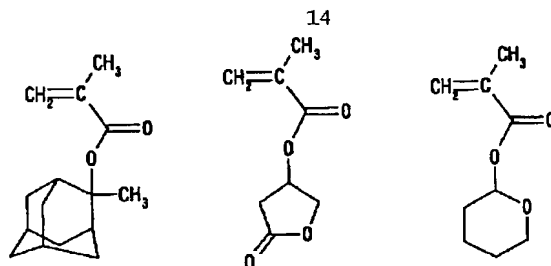
【0059】この重合溶液を、還流管および3方コックを備えた10mlフラスコに張り込み、温度を60℃に保ち、10時間攪拌した後、反応液を500mlのヘキサンに落とし、生じた沈殿をろ別し、粗製のポリマーを得た。それをTHF 190gに再度溶解し、500mlのヘキサンに注ぎ込み、生じた沈殿をろ過し、乾燥することにより目的とする樹脂35gを得た。得られたポリマーをGPC分析したところ、Mwが8700、分散度(Mw/Mn)が2.6であった。得られたポリマーのレジスト特性を評価した。

【0060】実施例6

下記モノマーを使用した共重合による高分子化合物の合成

【0061】

【化8】



【0062】三角フラスコに2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-アダマンタン23.4g(100mmol)、3-(メタ)アクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン13.6g(80mmol)、テトラヒドロピラニル(メタ)アクリレート1.7g(10mmol)、開始剤2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(和光純薬製=商品名V65)4.7gを入れ、THF 190gに溶解懸濁させ重合溶液とした。

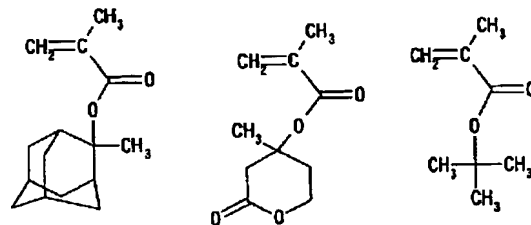
【0063】この重合溶液を、還流管および3方コックを備えた10mlフラスコに張り込み、温度を60℃に保ち、10時間攪拌した後、反応液を500mlのヘキサンに落とし、生じた沈殿をろ別し、粗製のポリマーを得た。それをTHF 190gに再度溶解し、500mlのヘキサンに注ぎ込み、生じた沈殿をろ過し、乾燥することにより目的とする樹脂32gを得た。得られたポリマーをGPC分析したところ、Mwが8000、分散度(Mw/Mn)が2.5であった。得られたポリマーのレジスト特性を評価した。

【0064】実施例7

下記モノマーを使用した共重合による高分子化合物の合成

【0065】

【化9】



【0066】三角フラスコに2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-アダマンタン23.4g(100mmol)、(メタ)アクリロイルオキシ-メパロニックラクトン15.8g(80mmol)、t-ブチル(メタ)アクリレート1.4g(10mmol)、開始剤2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(和光純薬製=商品名V65)4.7gを入れ、THF 190gに溶解懸濁させ重合溶液とした。

【0067】この重合溶液を、還流管および3方コックを備えた10mlフラスコに張り込み、温度を60℃に保ち、10時間攪拌した後、反応液を500mlのヘキ

15

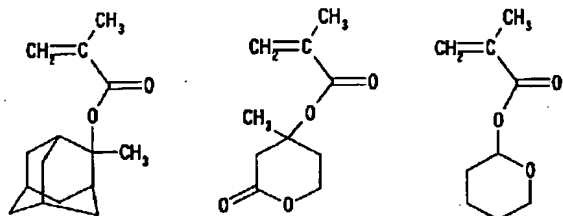
サンに落とし、生じた沈殿をろ別し、粗製のポリマーを得た。それをTHF 190 gに再度溶解し、500 mlのヘキサンに注ぎ込み、生じた沈殿をろ過し、乾燥することにより目的とする樹脂30 gを得た。得られたポリマーをGPC分析したところ、Mwが8500、分散度(Mw/Mn)が2.4であった。得られたポリマーのレジスト特性を評価した。

【0068】実施例8

下記モノマーを使用した共重合による高分子化合物の合成

【0069】

【化10】



【0070】三角フラスコに2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-アダマンタン23.4 g (100 mmol)、(メタ)アクリロイルオキシ-メバロニックラクトン15.8 g (80 mmol)、t-ブチル(メタ)アクリレート1.4 g (10 mmol)、開始剤2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(和光純薬製=商品名V65)4.7 gを入れ、THF 190 gに溶解懸濁させ重合溶液とした。

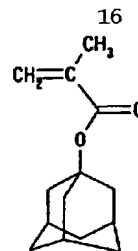
【0071】この重合溶液を、還流管および3方コックを備えた10 ml フラスコに張り込み、温度を60℃に保ち、10時間攪拌した後、反応液を500 mlのヘキサンに落とし、生じた沈殿をろ別し、粗製のポリマーを得た。それをTHF 190 gに再度溶解し、500 mlのヘキサンに注ぎ込み、生じた沈殿をろ過し、乾燥することにより目的とする樹脂32 gを得た。得られたポリマーをGPC分析したところ、Mwが8000、分散度(Mw/Mn)が2.4であった。得られたポリマーのレジスト特性を評価した。

【0072】比較例1

酸により脱離してアルカリ可溶になるモノマーである1-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1-メチルエチル)アダマンタンの代わりに下記モノマーを使用した以外は実施例1と同様にして共重合を行った。

【0073】

【化11】



【0074】三角フラスコに1-(メタ)アクリロイルオキシアダマンタン22.0 g (100 mmol)、3-(メタ)アクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン13.6 g (80 mmol)、t-ブチル(メタ)アクリレート1.4 g (10 mmol)、開始剤2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(和光純薬製=商品名V65)4.7 gを入れ、THF 190 gに溶解懸濁させ重合溶液とした。

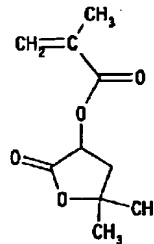
【0075】この重合溶液を、還流管および3方コックを備えた10 ml フラスコに張り込み、温度を60℃に保ち、10時間攪拌した後、反応液を500 mlのヘキサンに落とし、生じた沈殿をろ別し、粗製のポリマーを得た。それをTHF 190 gに再度溶解し、500 mlのヘキサンに注ぎ込み、生じた沈殿をろ過し、更に乾燥することにより目的とするポリマー32 gを得た。得られたポリマーをGPC分析したところ、Mwが8000、分散度(Mw/Mn)が3.5であった。得られたポリマーのレジスト特性を評価した。

【0076】比較例2

酸により脱離してアルカリ可溶になるモノマーである3-(メタ)アクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトンの代わりに下記モノマーを使用した以外は実施例1と同様にして共重合を行った。

【0077】

【化12】



【0078】三角フラスコに1-(1-(メタ)アクリロイルオキシ-1-メチルエチル)アダマンタン26.2 g (100 mmol)、2-(メタ)アクリロイルオキシ-4,4-ジメチル-γ-ブチロラクトン15.9 g (80 mmol)、t-ブチル(メタ)アクリレート1.4 g (10 mmol)、開始剤2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(和光純薬製=商品名V65)4.7 gを入れ、THF 190 gに溶解懸濁させ重合溶液とした。

【0079】この重合溶液を、還流管および3方コック

を備えた10mlフラスコに張り込み、温度を60℃に保ち、10時間攪拌した後、反応液を500mlのヘキサンに落とし、生じた沈殿をろ別し、粗製のポリマーを得た。それをTHF190gに再度溶解し、500mlのヘキサンに注ぎ込み、生じた沈殿をろ過し、更に乾燥することにより目的とするポリマー3gを得た。得られたポリマーをGPC分析したところ、Mwが8000、分散度(Mw/Mn)が3.3であった。得られたポリマーのレジスト特性を評価した。

【0080】評価試験

実施例及び比較例で得られた各樹脂につき、以下の評価試験を行った。前記樹脂100重量部と、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモン15重量部と、

乳酸エチル(溶媒)とを混合し、フォトリソ組成物を調製した。この組成物をシリコンウエハーにスピンコーティングにより塗布し、厚み1.0μmの感光層を形成した。ホットプレート上で60℃で100秒間プリベークした後、KrFエキシマステッパを用い、照射量100mJ/cm²で露光した後、温度100℃で60秒間ベークした。次いで、アルカリ水溶液(東京応化(株)製、NMD-3)を用いて60秒間現像し、純水でリンスした。その結果、実施例1～8で得られた樹脂を用いた場合には、所望の微細パターンが得られたが、比較例1及び2で得られた樹脂を用いた場合には解像度が不十分であった。